第27卷 第4期 2015年7月
腐蚀科学与防护技术
CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.27 No.4 Jul. 2015

脉冲频率对Fe-Ni-Cr合金镀层成分及耐蚀性的影响

许志显 陈 吉 孙彦伟 陈晓明 常 季

辽宁石油化工大学机械工程学院 抚顺 113001

摘要：利用改变脉冲频率，采用脉冲电镀法在黄铜片基体上制备出纳米晶Fe-Ni-Cr合金镀层。采用SEM和EDS对镀层的表面形貌和成分进行表征，采用XRD对镀层的结构进行表征，采用电化学工作站对镀层的极化曲线和电化学阻抗进行表征。结果表明：当脉冲频率为5000 Hz时，镀层的表面较为平整，成分稳定，晶粒尺寸约为12 nm，镀层在3.5%NaCl溶液的自腐蚀电位约为−200 mV，自腐蚀电流密度约为0.12 μA/cm²，电荷转移电阻约为2500 Ω/cm²。频率的改变能引起镀层晶粒尺寸的改变，合适的频率有利于合金的形核，显著改善了镀层的耐蚀性能。

关键字：脉冲频率 Fe-Ni-Cr 晶粒尺寸 耐蚀性

中图分类号：TG172 **文献标识码：**A **文章编号：**1002-6495(2015)04-0353-05

Influence of Pulse Frequency on Composition and Corrosion Resistance of Electrodeposited Fe-Ni-Cr Alloy Coating

XU Zhixian, CHEN Ji, SUN Yanwei, CHEN Xiaoming, CHANG Ji

Department of Mechanical Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China

Abstract: Nanocrystalline Fe-Ni-Cr alloy coatings were deposited on brass substrate by pulse electroplating with variant pulse frequencies, which then were characterized by SEM and EDS, as well as by XRD. The polarization curve and AC impedance of the coating were examined by electrochemical workstation. The results show that the coating prepared by pulse frequency 5000 Hz is nanocrystalline with mean grain size *ca* 12 nm, as well as a much smooth and uniform surface morphology, of which the corrosion current density, corrosion potential and the charge transfer resistance in 3.5%NaCl solution were −200 mV, 0.12 μA/cm², 2500 Ω/cm² respectively. It is believed that proper pulse frequencies may be beneficial to increase the number of nucleation sites of the deposits resulting in a coating with fine grain sized nanocrystallites, and better corrosion resistance.

Key words: pulse frequency, Fe-Ni-Cr, grain size, corrosion resistance

1 前言

铁镍铬合金镀层具有耐蚀性和耐磨性能优良，硬度高、反射性能好[1-5]等特点，是一种高性能的防护-装饰性材料，在日常生活和工业生产中应用广泛。直流电沉积铁镍铬合金镀层制备工艺比较简单，但镀层中很难得到较高的铬含量[6]，使其耐蚀性受到一定的影响。脉冲电沉积[7]可以通过控制频率、波形、占空比等参数，使电沉积过程在相对较宽的电流密度下进行，从而获得覆盖能力和分散能力优良的镀层。

Harris 等[8]采用糖精和甲酸作为添加剂，电沉积

定稿日期：2014-11-17
基金项目：辽宁省自然科学基金项目 (201202127) 资助
作者简介：许志显，男，1988年生，硕士生
通讯作者：陈吉，E-mail：jchen_Lsu@qq.com，研究方向为材料学
DOI：10.11903/1002.6495.2014.286

获得了成分、结构不同的含γ相Fe结构的Fe-Ni-Cr合金镀层，并对电沉积条件对镀层成分的影响进行了研究。Watson等[9]采用质子惰性溶剂N，N-二甲基甲酰胺 (DMF) 对三价铬的氯化物镀液电沉积Fe-Ni-Cr合金镀层进行了深入的研究。何湘柱等[10]在甲酸盐体系、EDTA体系中获得了含磷的非晶态Fe-Ni-Cr合金，由于非晶态镀层不存在晶界，因而具有很好的耐蚀性能。史艳华[11]等采用三价铬硫酸盐体系在普通碳素钢基体上电镀Fe-Ni-Cr镀层，通过浸泡失重法研究镀层的耐蚀性能，其耐蚀性比基体提高23.3%。但由于Cr在合金镀层中的沉积十分不稳定，如何提高Cr在镀层中的含量，一直是电镀工艺中的一大难题。

本文通过改变脉冲频率，在黄铜薄片基体上制备Fe-Ni-Cr合金镀层[12]，其中Cr含量最高能达到37.4%，并且采用扫描电镜 (SEM) 和能谱分析 (EDS) 对镀层的表面形貌和成分进行表征，采用X射线衍射 (XRD) 对镀层的结构进行表征，采用电化学方法测试其耐蚀性能。研究了脉冲频率对铁镍铬合金镀层表面形貌、成分、结构以及耐蚀性的影响规律，为工业化实践提供参考。

2 实验方法

镀液组成为 (mol/L)：$CrCl_3 \cdot 6H_2O$ 0.5，$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.08，$NiSO_4 \cdot 6H_2O$ 0.03，$C_2H_5NO_2$ 0.8，$C_6H_80_6$ 0.05，$(NH_4)_2SO_4$ 1.2，H_3BO_3 0.5，络合剂0.1，表面活性剂0.001，光亮剂0.1。将配制好的溶液充分搅拌后，需超声震荡20 min，并放置24 h后方能使用[13]。工艺条件：电镀温度25 ℃，镀液pH值1.5~2.5，峰值电流密度为20 A/dm^2，电镀时间1 h，占空比为50%，脉冲频率分别为0，1000，5000和10000 Hz。

阴极采用1 cm×1 cm的黄铜薄片为基体，基体背面用硅胶封上，阳极为石墨。阴极电镀工艺流程：砂纸打磨→机械抛光→超声波除油→去离子水洗→1∶1盐酸酸洗→去离子水洗→施镀→去离子水洗→风干。

采用TESCAN VEGA3型SEM结合BRUKER 129eV型EDS对镀层的表面形貌及组成成分进行分析。采用XRD-7000型XRD对镀层进行结构分析。在传统的三电极体系中，利用PARSTAT2273型电化学工作站研究镀层在3.5%NaCl溶液中的电化学行为。镀层为工作电极，饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极，石墨为辅助电极。电化学阻抗测量的扫描频率范围为10^{-2}~10^5 Hz，极化曲线的扫描速率为0.5 mV/s[14]。

3 结果与讨论

3.1 镀层的表面形貌及成分

图1为不同频率下制备的Fe-Ni-Cr合金镀层表面形貌SEM像。由图1可知，镀层表面比较平整均

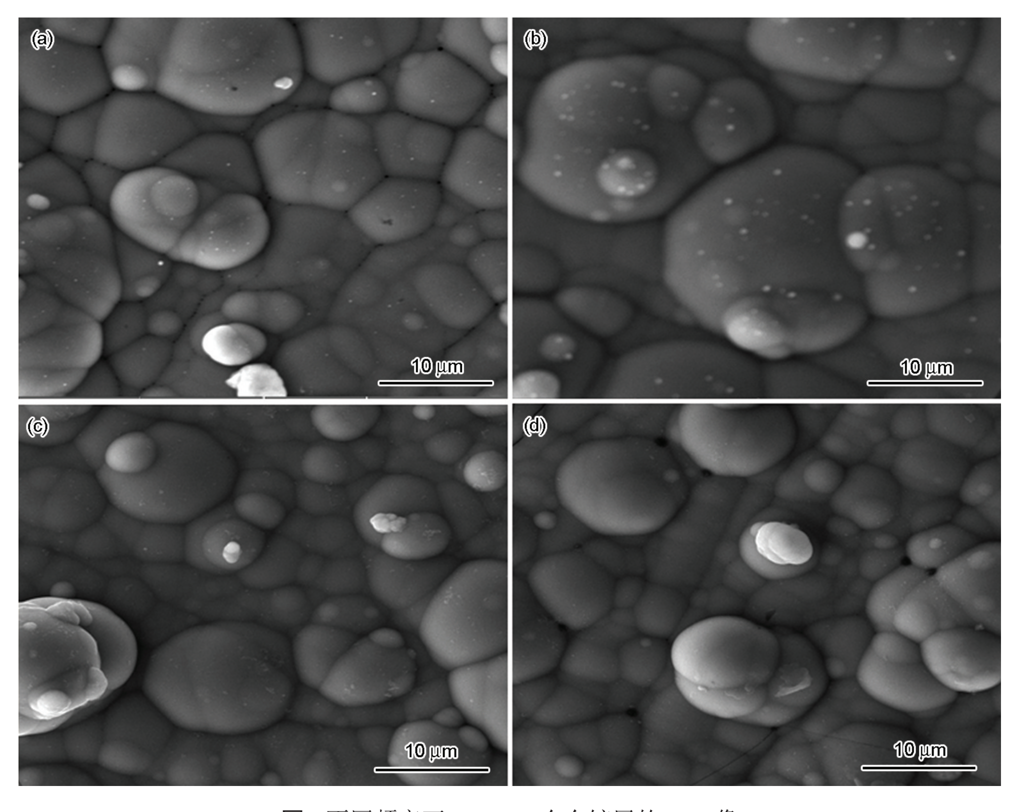
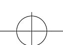


图1 不同频率下Fe-Ni-Cr合金镀层的SEM像

Fig.1 SEM images of Fe-Ni-Cr alloy coatings at 0 Hz (a), 1000 Hz (b), 5000 Hz (c) and 10000 Hz (d)



匀，胞状结构较为明显。脉冲频率为0 Hz (图1a)，晶粒尺寸较小，晶界清晰，表面衬度均匀。当脉冲频率为1000 Hz (图1b)时，镀层分布不均匀，胞状结构明显变大，这可能是颗粒团聚造成的。当脉冲频率为5000 Hz (图1c)时，镀层表面较0 Hz时更加致密，表明颗粒团聚现象得到缓解，晶粒尺寸降低。当脉冲频率为10000 Hz (图1d)时，镀层应力变大，表面出现细微裂纹。

图2为不同频率下Fe-Ni-Cr合金镀层的EDS分析结果。从图2可知，不同频率下镀层中Fe、Ni、Cr的含量有很大变化。脉冲频率为0 Hz时，镀层中Fe含量为73.4%，Cr含量为18.5%，Ni含量为8.1%。当脉冲频率增大时，镀层中Fe含量下降，Cr含量上升，Ni含量变化不大。脉冲频率为5000 Hz时，镀层中Fe含量为59.1%，Cr含量为37.4%，Ni含量为3.5%。当脉冲频率为10000 Hz时，Fe含量急剧上升，Cr和Ni的含量明显下降。

3.2 镀层的结构

不同频率下Fe-Ni-Cr合金镀层的XRD分析结果如图3所示。从图3可以看出，不同脉冲频率下制备的Fe-Ni-Cr镀层的晶态结构变化不大，都是典型的晶体结构。当脉冲频率为5000 Hz时，衍射峰强度稍强。合金镀层平均晶粒尺寸与脉冲频率变化关系曲线如图4所示。晶粒尺寸通过Williamson-Hall公式计算得出。由图4可知，合金镀层的平均晶粒尺寸先随着脉冲频率的增大而减小，当脉冲频率为5000 Hz时，合金镀层的平均晶粒尺寸最小为12 nm。而当频率升高到10000 Hz时，晶粒尺寸最大为35 nm。随着脉冲频率的增大，频繁短时间的电流越阶增大了阴极的极化[15]，有利于合金的形核，显著细化合金镀层的晶粒尺寸。但当频率过大时，导致施镀过程中单一周期内正向电流通电时间过短，没有足够的形核时间，加剧了阴极析氢反应，不利于纳米颗粒的共沉积和分散，最终导致晶粒尺寸过大。

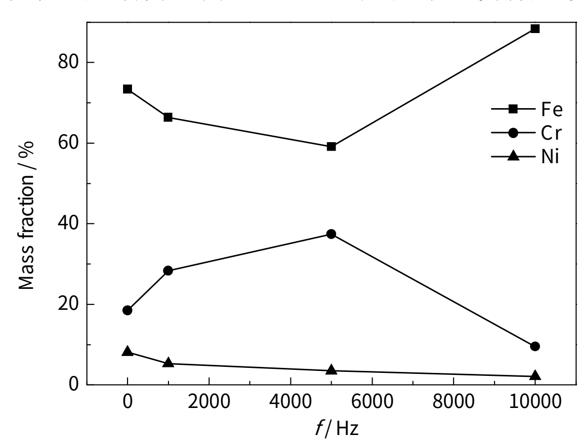


图2 不同频率下Fe-Ni-Cr合金镀层的EDS分析结果

Fig.2 EDS results of Fe-Ni-Cr alloy coatings with different pulse frequency

3.3 镀层的电化学性能

镀层的电化学性能主要以极化曲线和阻抗谱图来表征。图5为不同频率下Fe-Ni-Cr合金镀层在3.5%NaCl溶液中的动电位极化曲线。图6为动电位极化曲线拟合出来的自腐蚀电位和自腐蚀电流密度变化趋势图。自腐蚀电位越正，材料的腐蚀倾向越小。自腐蚀电流密度越负，材料的腐蚀速率越低[16]。由图5、6可知，随脉冲频率的提高自腐蚀电位呈现先升高后降低的趋势，当脉冲频率为5000 Hz时，镀层的E_{corr}达到最高为−200 mV，约为10000 Hz (−443 mV) 的1/2；随脉冲频率的提高，自腐蚀电流密度呈现先降低后升高的趋势，当脉冲频率为5000 Hz时，镀层的I_{corr}达到最低为0.12 μA/cm^2，约为10000 Hz (1.8 μA/cm^2) 的1/15。结果表明，脉冲频率为5000 Hz时，自腐蚀电位最正，自腐蚀电流密度最小，耐蚀性最好。

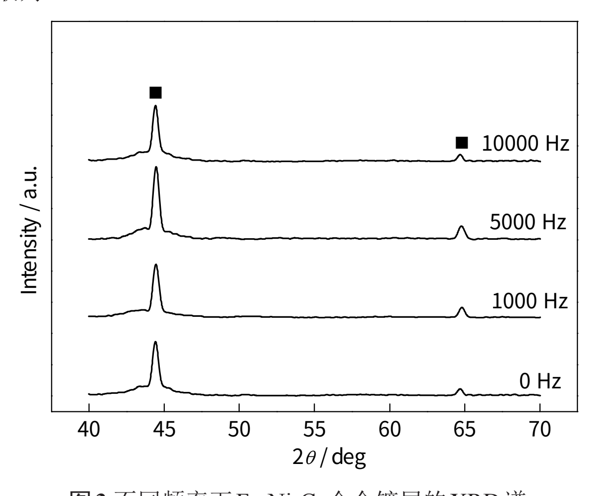


图3 不同频率下Fe-Ni-Cr合金镀层的XRD谱

Fig.3 XRD spectra of Fe-Ni-Cr alloy coatings with different pulse frequency

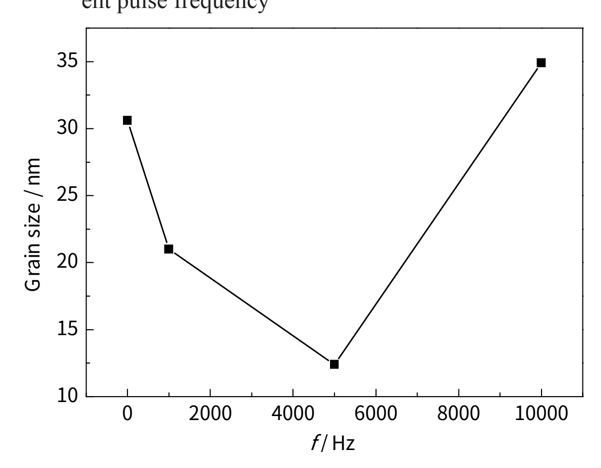
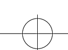


图4 不同频率下Fe-Ni-Cr合金镀层晶粒尺寸变化图

Fig.4 Grain size of Fe-Ni-Cr alloy coatings with different pulse frequency



不同脉冲频率制备的Fe-Ni-Cr镀层的电化学阻抗谱如图7所示。利用$R_s(QR_{ct})$[17]等效电路拟合后结果如表1。电荷转移电阻越大，耐蚀性越好[18]。由图7可知，随着脉冲频率的提高电荷转移电阻呈现先升高后降低的趋势。拟合结果表明，镀层的双电层电容的相位角元件的弥散指数n均小于1，这是由于沉积表面有一定的粗糙度，会表现出一定的弥散效应。当脉冲频率为5000 Hz时，镀层的电荷转移电阻R_{ct}最大，为2500 Ω/cm²，约为10000 Hz(830 Ω/cm²)的3倍，表明其耐蚀性最好，这与极化曲线结果一致。

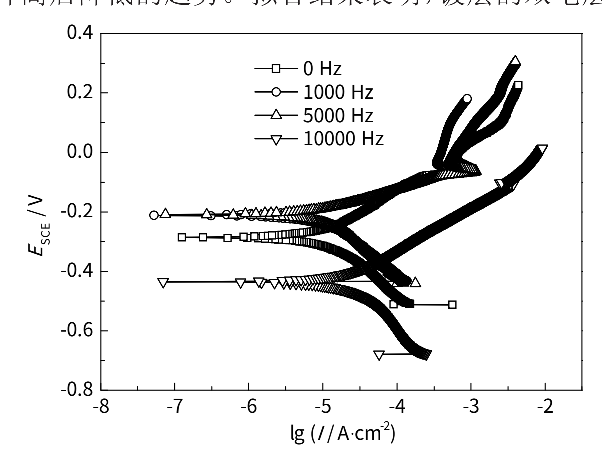


图5 不同频率下Fe-Ni-Cr合金镀层在3.5%NaCl溶液中的动电位极化曲线

Fig.5 Polarization curves for Fe-Ni-Cr alloy coatings with different pulse frequency in 3.5%NaCl solution

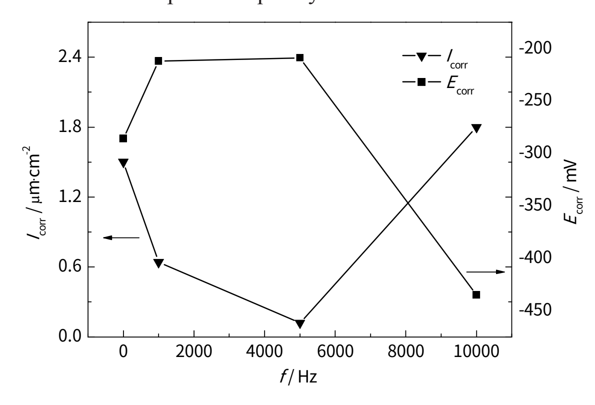


图6 不同频率下合金镀层的自腐蚀电位和自腐蚀电流密度变化趋势图

Fig.6 Corrosion current density and corrosion potential of alloy coatings with different pulse frequency

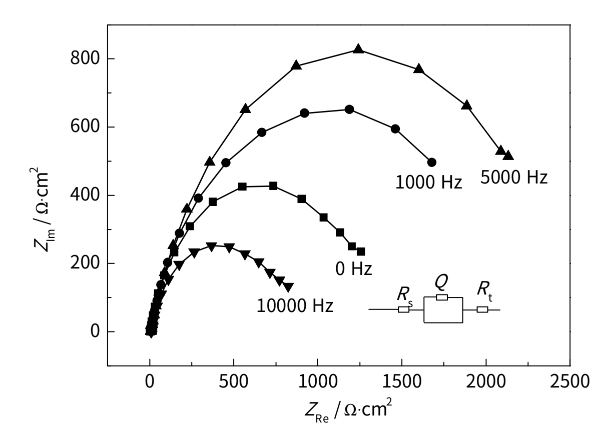


图7 不同脉冲频率制备的Fe-Ni-Cr镀层的电化学阻抗谱

Fig.7 Impedance spectroscopy of alloy coating with different pulse frequency

表1 不同频率下Fe-Ni-Cr合金镀层的阻抗拟合参数

Table 1 Impedance parameters for Fe-Ni-Cr alloy coatings with different pulse frequency

Frequency Hz	R_s Ω·cm^{-2}	Q-Y_o μF·cm^{-2}	Q-n	R_{ct} Ω·cm^{-2}
0	4.77	5.9×10^{-4}	0.79	1.2×10^3
1000	6.23	1.2×10^{-3}	0.74	2.1×10^3
5000	7.32	6.3×10^{-4}	0.75	2.5×10^3
10000	9.45	9.8×10^{-4}	0.74	8.3×10^2

随着脉冲频率的增大，合金镀层的晶粒尺寸显著降低，得到的镀层均匀致密[19]，有较好的结合力和分散力，提高了延展性和耐磨性，最重要的是其耐Cl^-的侵蚀能力增强，镀层溶解时的电荷转移电阻增大，改善了镀层的耐蚀性。但当脉冲频率过大时，单一周期内正向电流的通电时间减小，有利于Fe的行核，因为Fe^{2+}，Ni^{2+}，Cr^{3+}等3种离子中，Fe^{2+}的更容易沉积[20]，Fe^{2+}的沉积量直接影响了Ni^{2+}和Cr^{3+}的沉积量。由于频率不同导致单周期内通电时间的改变，使合金镀层中Fe的析出量不同，从而使镀层中成分发生变化，影响到镀层中Cr和Ni的含量，导致镀层耐蚀性的变化。

4 结论

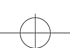
(1) 利用改变脉冲频率，制备出不同晶粒尺寸的纳米晶Fe-Ni-Cr合金镀层。随着脉冲频率的增加，合金镀层的平均晶粒尺寸呈现先降低后升高的趋势，当脉冲频率为5000 Hz时，镀层的平均晶粒尺寸最小，约为12 nm。

(2) 合金镀层在3.5%NaCl溶液中具有良好的耐蚀性。随着脉冲频率的增大，合金镀层的耐蚀性先提高后降低。当脉冲频率为5000 Hz时，合金镀层的自腐蚀电位最正，约为−200 mV，自腐蚀电流密度最小，约为0.12 μA/cm²，电荷转移电阻最大，约为2500 Ω/cm²，其耐蚀性性能最优。

参考文献

[1] 安茂忠, 杨培霞, 姚琳琳. 电沉积仿不锈钢Fe-Ni-Cr合金镀层的工艺研究 [J]. 电镀与精饰, 2008, 30(7): 8

[2] 李东林, 郭芳洲. 电镀Fe-Cr-Ni及Fe-Ni合金相组成的研究 [J]. 电镀与精饰, 1994, 16(2): 9



[3] 杨余芳, 龚竹青, 邓丽元等. 三价铬镀液中电沉积纳米晶体Fe-Ni-Cr合金箔 [J]. 中南大学学报 (自然科学版), 2006, 37(3): 509

[4] 杨放, 谢发勤, 吴向清. 电沉积Fe-Ni-Cr合金工艺的研究 [J]. 电镀与环保, 2011, 31(3): 14

[5] 杜晶晶, 许利剑, 陈洪等. 配位剂对电沉积Fe-Ni-Cr合金电化学行为的影响 [J]. 功能材料, 2007, 38(6): 1027

[6] 许利剑, 龚竹青, 何新快等. Fe-Ni-Cr合金电沉积工艺参数对镀层铬含量的影响 [J]. 材料保护, 2005, 38(12): 26

[7] 龚竹青, 邓姝皓, 陈文汨. 脉冲电沉积纳米晶镍-铁-铬合金 [J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(2): 511

[8] Harris T M, Whimey G M, Croll L M. The electrodeposition of Ni-Fe-Cr Alloys for magnetic thin film application [J]. Electrochem, 1995, 142(4): 1031

[9] Ibrahim W A S K, Gawne D T. The role of formic acid and methanol on speciation rate and quality in the electrodeposition of chromiumfrom trivalent electrolytes [J]. Trans. Inst. Met. Finsh., 1997, 75 (5): 181

[10] 何湘柱, 夏畅斌, 王红军等. 非晶态Fe-Ni-Cr合金电沉积的研究 [J]. 材料保护, 2002, 35(1): 5

[11] 史艳华, 陈吉. 三价铬硫酸盐体系电镀Fe-Ni-Cr合金镀层的耐蚀性研究 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2011, 23(2): 163

[12] 马正青, 黎文献, 谭敦强等. Fe-Ni-Cr合金镀层耐蚀性能研究 [J]. 腐蚀与防护, 2001, 22(10): 417

[13] 姚琳琳. 电沉积Fe-Ni-Cr仿不锈钢合金镀层的研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2007: 17

[14] 武占文, 陈吉, 朴楠等. Ni-WC纳米复合镀层的制备及钝化性能研究 [J]. 金属学报, 2013, 49(10): 1185

[15] 徐娟, 魏晓伟, 邓丽红等. 脉冲频率对15-5PH不锈钢电镀铬层微观结构的影响 [J]. 材料热处理技术, 2011, 40(6): 118

[16] 韩啸, 陈吉, 孙成等. 块状超细晶304L不锈钢的腐蚀及钝化性能的研究 [J]. 金属学报, 2013, 49(3): 265

[17] 刘丽霞, 乔岩欣. pH值对搞氮钢在NaCl溶液中腐蚀行为的影响 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2014, 26(2): 132

[18] 曹楚南. 腐蚀电化学原理 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 281

[19] 付广艳, 刘群, 龙媛媛等. 晶粒细化对Fe-Cr、Ni-Cr合金氧化行为的影响 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2005, 17(6): 384

[20] 于洋, 陈吉, 史艳华等. Fe^{2+}质量浓度对纳米晶Ni-Fe合金电沉积层耐蚀性的影响 [J]. 石油化工高等学校学报, 2011, 24(4): 51

